

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

RS

4

In re the Application of

Inventor(s): Hiroki HAGA et al.

Application No.: New Patent Application
Based on PCT/JP00/01912

Filed: November 30, 2000

For: DEVICE FOR CANCELING INTERFERENCE

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 11-095044, Filed April 1, 1999.

The International Bureau received the priority documents within the time limit, as evidenced by the attached copy of the PCT/IB/304.

222105180

00000000 00000000

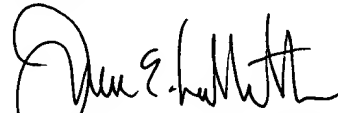
This Page Blank (uspto)

09/701535
520 Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2000

Claim for Priority - H. HAGA et al.
PCT/JP00/01912
November 30, 2000
Page 2

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter
Registration No. 28,732

Date: November 30, 2000

JEL/lmq

Attorney Docket No. L9289.00123

STEVENS DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L Street, N.W., Suite 850
P.O. Box 34387
Washington, D.C. 20043-4387
Telephone: (202) 408-5100
Facsimile: (202) 408-5200

This Page Blank (uspto)

PCT/JP00/01913

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

28.03.00

REC'D 19 MAY 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月31日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第093676号

出 願 人

Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

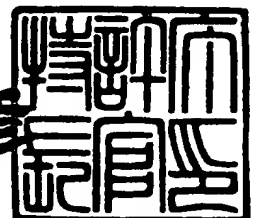
E3U

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3030377

【書類名】 特許願
 【整理番号】 JP-11323
 【提出日】 平成11年 3月31日
 【あて先】 特許庁長官 伊佐山 健志 殿

【国際特許分類】 C08F214/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 入江 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 川▲崎▼ 一良

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニトリル基含有フルオロエラストマーおよびその製法

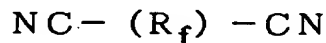
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラストマーを脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基へ変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法。

【請求項 2】 脱水剤が気体状または液体状である請求項 1 記載の製法。

【請求項 3】 脱水剤が COF_2 である請求項 2 記載の製法。

【請求項 4】 式 (I) :



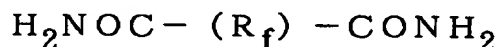
(式中、 R_f は 2 価のフルオロエラストマー鎖) で示される両末端にニトリル基を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマー。

【請求項 5】 フルオロエラストマー分子鎖末端基の総数の 2 分の 1 を超えてニトリル基末端を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマー。

【請求項 6】 ポリマー分子鎖中にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーにアンモニアまたはアンモニア水を作用させてエステル基をアミド基に変換するアミド基含有フルオロエラストマーの製法。

【請求項 7】 前記分子鎖中にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーが、エステル基を分子鎖末端に有するフルオロエラストマーである請求項 6 記載の製法。

【請求項 8】 式 (II) :

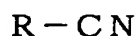


(式中、 R_f は 2 価のフルオロエラストマー鎖) で示される両末端にアミド基を有する固体状のアミド基含有フルオロエラストマー。

【請求項 9】 式 (III) :



(式中、 R は 1 価の有機基である) で示されるアミド化合物を COF_2 の存在下に脱水する式 (IV) :



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

(式中、Rは前記と同じ)で示されるニトリル化合物の合成法。

【請求項10】 COF_2 からなるアミド化合物のニトリル化用脱水剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分子鎖中、特に分子鎖末端にニトリル基を有するニトリル基含有フルオロエラストマーおよびその製法に関する。かかるエラストマーは非常に良好なシール性、機械的強度および300℃以上の超耐熱性を有する架橋物を与えることができる。

【0002】

【従来の技術】

テトラフルオロエチレン(TFE)などのフルオロモノマー単位を繰り返し単位として含有するフルオロエラストマーは、卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性などを示すことから、過酷な環境下でのシール材として広く用いられている。特に主な用途である航空・宇宙分野、半導体製造装置分野、化学プラント分野では300℃以上の耐熱シール性が要求される。

【0003】

このような耐熱性に優れた架橋物は、たとえば特開昭58-152041号公報、特開昭59-109546号公報に記載されているように、ニトリル基含有パーフルオロビニルエーテル(CNVE)をTFEおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)と共重合することにより、ニトリル基をキュアサイトとして分子鎖中に有するニトリル基含有フルオロエラストマーを製造し、これを有機スズで架橋するトリアジン架橋やビスアミノフェノール化合物またはテトラアミン化合物で架橋するオキサゾール架橋またはイミダゾール架橋することによって得ている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ニトリル基をキュアサイトとして導入するためのCNVEはその合成工程が長く非常に高価であり、また得られたニトリル基含有フルオロエラストマ

一中でニトリル基が不安定であり、さらに架橋して得られる架橋物の機械的強度や高温シール性（圧縮永久歪み）も不十分である。

【0005】

本発明者らは従来のニトリル基含有フルオロエラストマーを種々検討したところ、キュアサイトとしてのニトリル基が分子鎖のペンダントの形でしか存在しておらず、この点が十分な特性が得られない原因と考え、分子鎖の末端にニトリル基を導入することを検討したが、Polymer Journal, Vol.17, No.1, 253~263頁に記載された従来法である、5酸化リンなどの固体脱水剤を用いる方法（261頁の式10）では液体状のフルオロオイルのニトリル化は可能であるが、固体状のフルオロエラストマーを均一に脱水できず、また生成物中に残存してしまうため、目的とする末端にニトリル基を有する固体状のフルオロエラストマーを得ることはできなかった。

【0006】

本発明の目的は、キュアサイトとして働くニトリル基を末端に有する固体状のフルオロエラストマーおよびその経済的な製法を提供することにある。

【0007】

本発明の別の目的は、アミド基をニトリル基に変換する新規な合成法およびそれに用いる脱水剤に関する。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラストマーを脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基へ変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法に関する。

【0009】

使用する脱水剤は気体状または液体状であることが好ましく、特に COF_2 であることが好ましい。

【0010】

本発明で製造される式（I）：



(式中、 R_f は2価のフルオロエラストマー鎖)で示される両末端にニトリル基を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマーは新規なフルオロエラストマーである。

【0011】

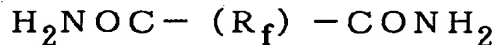
特に、フルオロエラストマー分子鎖末端基の総数の2分の1を超えてニトリル基末端を有する固体状のニトリル基含有フルオロエラストマーは優れた特性をもつ架橋物を与える。

【0012】

本発明はさらに、前記ニトリル化反応の出発物質であるアミド基含有フルオロエラストマーを分子鎖中、特に分子鎖末端にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーにアンモニアまたはアンモニア水を作用させて得る製法にも関する。

【0013】

さらに本発明は、式(II)：



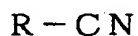
(式中、 R_f は2価のフルオロエラストマー鎖)で示される両末端にアミド基を有する固体状のアミド基含有フルオロエラストマーに関する。

【0014】

また本発明は、式(III)：



(式中、Rは1価の有機基である)で示されるアミド化合物を COF_2 の存在下に脱水する式(IV)：



(式中、Rは前記と同じ)で示されるニトリル化合物の新規な合成法に関する。かかるアミド化反応には脱水剤として COF_2 を使用することが収率の点、低沸点であり反応後の未反応ガス除去が容易である点で有利である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明はまず、固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラス

トマーを脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基に変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法に関する。

【0016】

本発明のニトリル基含有フルオロエラストマーの製法における出発原料であるフルオロポリマーは、まず固体状である。これは前記Polymer Journalに記載されているようなフルオロエーテル単位から本質的になる比較的低分子量（10,000以下）の液状のフルオロオイルを除く意味である。前記のとおり、液状のフルオロポリマーの場合、従来の脱水剤が使用できるが、固体状のフルオロポリマーの場合不均一な反応になり所期の目的が達成できない。

【0017】

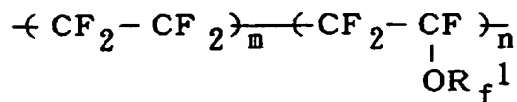
つぎにポリマー分子鎖中にアミド基を有するものである。アミド基は分子鎖にペンダントとして存在していてもよく、分子鎖末端基として存在していてもよい。もちろん両方の形で存在していてもよいが、本発明では従来は製造できなかった末端基にニトリル基を導入することが可能になった点に重要な意味がある。特に本発明の製法で得られる前記式（I）で示される両末端にニトリル基を有する固体状のフルオロエラストマーは新規なエラストマーである。

【0018】

本発明においてフルオロエラストマーの主鎖部分のエラストマー鎖（式（I）における R_f ）は本質的に変化しない。かかるフルオロエラストマー鎖 R_f としては、たとえば式（1）：

【0019】

【化1】

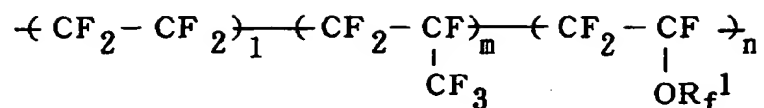


【0020】

（式中、 m は95～50、 n は5～50、 R_f^1 は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基）で示される2元共重合体ゴム、もしくは式（2）：

【0021】

【化2】



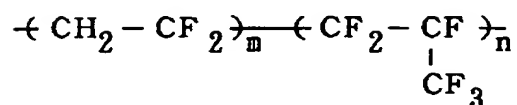
【0022】

(式中、1は95～35、mは0～30、nは5～35、 R_f^1 は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴムなどのパーフルオロエラストマー鎖、または

式(3)：

【0023】

【化3】

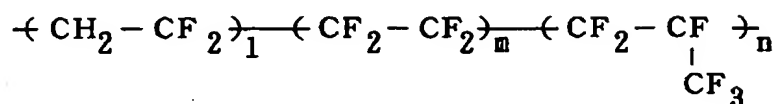


【0024】

(式中、mは85～60、nは15～40)で示される2元共重合体ゴム、
式(4)：

【0025】

【化4】



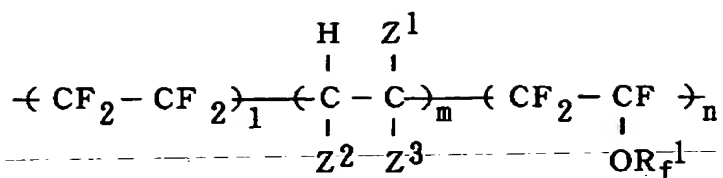
【0026】

(式中、1は85～20、mは0～40、nは15～40)で示される3元共重合体ゴム、

式(5)：

【0027】

【化 5】

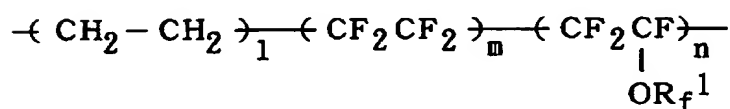
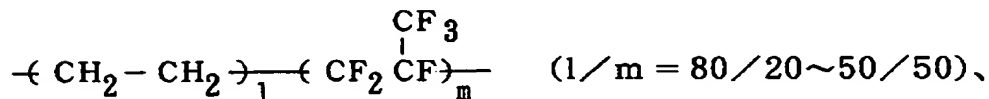
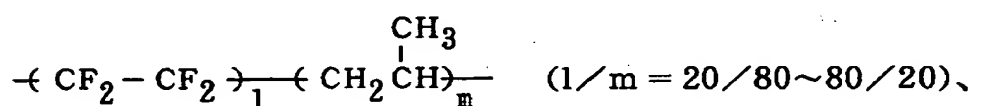


【0 0 2 8】

(式中、1 は 9 5 ~ 4 5、m は 0 ~ 1 0、n は 5 ~ 4 5、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、 R_f^1 は炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基) で示される 3 元共重合体ゴム、もしくは

【0 0 2 9】

【化 6】



【0 0 3 0】

(1 は 1 ~ 8 0、m は 0 ~ 8 0、n は 1 0 ~ 5 0、 R_f^1 は前記と同じ) などの非パーフルオロエラストマー鎖などがあげられる。

【0 0 3 1】

非パーフルオロエラストマー鎖は、フッ素ガスなどによりフッ素化したのちニトリル基へ変換してもよい。

【0 0 3 2】

これらのフルオロエラストマー鎖の末端基および/またはペンダントとして存在するアミド基を脱水剤の存在下にニトリル基に変換する。

【0 0 3 3】

脱水剤としては、エラストマーが固体状であるので気体状または液体状であるのが好ましい。気体状の脱水剤としては、たとえば COF_2 、 COCl_2 、 SO_3 などがあげられ、特に収率がよく、反応条件が比較的緩和で、処理が簡便な点から COF_2 が好ましい。この COF_2 をアミド基のニトリル化用の脱水剤として使用することは新規である。

【0034】

液体状の脱水剤としては、たとえば無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、 $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ などがあげられ、特に収率の点から無水トリフルオロ酢酸が好ましい。またこれらの脱水剤に必要な応じて、ピリジン、トリエチルアミンなどの受酸剤を併用してもよい。

【0035】

アミド基のニトリル基への変換反応は、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で進行するが、好ましくは加熱下、特に $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で行なうことが収率がよい点、反応時間が短い点から好ましい。反応圧力は常圧から 5MPaG 、好ましくは $1 \sim 2\text{MPaG}$ である。反応時間は通常 $10 \sim 90$ 時間程度である。反応は溶媒の存在下または不存在下に実施できる。溶媒を使用する場合は、たとえばフッ素系の溶媒（たとえばスリーエム社製のフロリナート（登録商標）シリーズ）などを使用できる。

【0036】

本発明はさらに、ニトリル基含有フルオロエラストマーの出発原料であるアミド基含有フルオロエラストマーの製法にも関する。

【0037】

固体状のフルオロエラストマーは通常フッ素モノマーをラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合させて製造される。ラジカル重合開始剤には種々の化合物が知られているが、汎用されている多くの開始剤、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどは、生成したエラストマーの回収時の酸処理によりカルボキシル基に変化し、末端にカルボキシル基を有するフルオロエラストマーとなる。この末端カルボキシル基を前記の本発明のニトリル化に適するアミド基に変換する方法として通常考えられる方法は、まずカルボキシル基をアンモニアによりアンモニウム塩にし、ついで加熱して脱水する方法である。しかしこの方法を実際

に行なってみると、アンモニウム塩の加熱によりアンモニアが飛び、カルボキシル基に戻ってしまうことが分かった。そこで本発明者らは、固体状のカルボキシル基含有フルオロエラストマーにおいても、前記Polymer Journalに記載されている液状のフルオロオイルと同様に、カルボキシル基を一旦エステル化したのちアンモニアまたはアンモニア水を反応させることにより効率的にアミド基に変換できることを見出した。得られる固体状のアミド基含有フルオロエラストマーも新規なエラストマーである。

【0038】

すなわち本発明は、分子鎖中、特に分子鎖末端にエステル基を有する固体状のフルオロエラストマーにアンモニアまたはアンモニア水を作用させてエステル基をアミド基に変換する方法に関する。

【0039】

反応条件としては、つぎの条件が採用できる。

【0040】

(1) 反応温度：

-20～200℃、好ましくは常温～100℃

(2) 反応圧力：

常圧～2MPaG、好ましくは0.1～0.5MPaG

【0041】

またカルボキシル基含有フルオロエラストマーのエステル化は通常のエステル化反応条件、たとえば酸触媒の存在下にアルコールを反応させる方法、塩化チオニルで酸クロライドに変換後アルコールを反応させる方法などの方法により行なうことができる。

【0042】

エステル化に使用するアルコールとしては、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどがあげられる。特に収率、経済性に優れる点からメタノールが好ましい。

【0043】

前述したように、ニトリル基をフルオロエラストマーのペンダントとして導入

することは知られている。しかしその導入に使用されるニトリル基含有フルオロモノマーは非常に高価なため、得られるニトリル基含有フルオロエラストマーを高価なものにしている。

【0044】

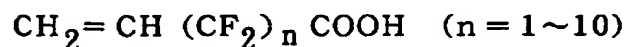
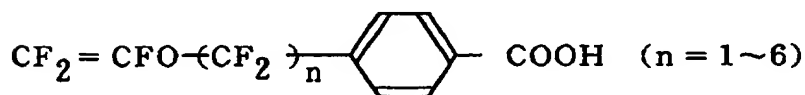
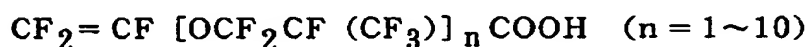
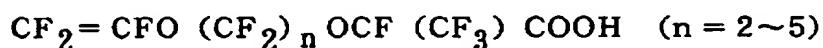
本発明の製法によれば、安価なカルボキシル基含有フルオロモノマーを共重合してカルボキシル基をペンダントとして導入し、これを前記のようにエステル化し、アミド化したのちニトリル基に変換することによりペンダントとしてニトリル基を導入することができる。

【0045】

ペンダントとしてニトリル基を導入するためのカルボキシル基含有フルオロモノマーとしては、たとえば

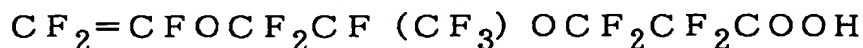
【0046】

【化7】



【0047】

などがあげられ、特に共重合性、架橋性が良好な点から



が好ましい。

【0048】

また、パーフルオロエラストマーを得る場合も、パーフルオロモノマーを最初

から使用しなくてもニトリル化後にフッ素ガスなどによりフッ素化することにより製造することができる。

【0049】

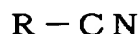
ところで前記したとおり、アミド基を脱水剤である COF_2 の存在下にニトリル基に変換する方法は新規である。この反応はアミド基含有フルオロエラストマーに固有の反応ではなく、低分子量化合物も含めて一般のアミド化合物のニトリル化に適用できる。

【0050】

したがって、本発明はさらに、式 (III) :



(式中、Rは1価の有機基である) で示されるアミド化合物を COF_2 の存在下に脱水する式 (IV) :



(式中、Rは前記と同じ) で示されるニトリル化合物の合成法にも関する。

【0051】

Rで示される1価の有機基としては種々の有機基があげられるが、フルオロエラストマーのほか、特に1種または2種以上のハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基、 CF_3CONH_2 、 CH_3CONH_2 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$ などがあげられ、また、前記Polymer Journalに記載されているフルオロエーテル単位を主体とする液状のフルオロオイルにも適用できる。

【0052】

合成反応条件は、前記した固体状のフルオロエラストマーのニトリル化反応条件と同様でよい。

【0053】

本発明においてニトリル基を導入する主たる目的は前述のとおり、固体状のフルオロエラストマーのキュアサイトとして利用することにある。特に少なくとも一方、好ましくは両方の末端基にニトリル基を導入することにより、架橋物の機械的特性や耐熱性、圧縮永久歪みなどを向上させることができる。

【0054】

本発明においてニトリル化は完全に行なわれることが理想的であるが、エラストマーの特性を向上させるためには、得られるフルオロエラストマーの総末端基数の2分の1を超える数、好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上がニトリル基であればよい。すなわち少なくとも1本の両末端がニトリル化されたフルオロエラストマー鎖を含んでいればよい。残りのキュアサイトはカルボキシル基、エステル基、アミド基などであるのが好ましい。

【0055】

本発明のニトリル基含有フルオロエラストマーの架橋は、トリアジン架橋、オキサゾール架橋、チアゾール架橋、イミダゾール架橋などにより行なうことができる。特に圧縮永久歪み、耐熱性、経済性が良好な点からオキサゾール架橋が好ましい。

【0056】

トリアジン架橋の架橋剤としてはテトラフェニルスズ、水素化トリフェニルスズなどの有機スズ化合物；オキサゾール架橋の架橋剤としてはビスアミノフェノールAFなどのビスアミノフェノール類；チアゾール架橋の架橋剤としてはビスアミノチオフェノールなどのビスアミノチオフェノール類；イミダゾール架橋の架橋剤としてはビス(1,2-フェニレンジアミン)、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのテトラアミン類などが使用できる。

【0057】

本発明のフルオロエラストマーから得られる架橋物は、耐熱性、耐薬品性、常態特性、圧縮永久歪み、耐プラズマ性、クリーン性などに優れており、各種のシール材、ガスケット材、ホース材、ロール材などとして極めて優秀な性能を発揮し得る。

【0058】

【実施例】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。

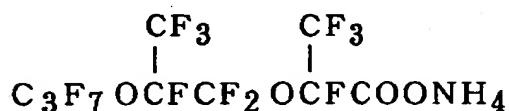
実施例 1

(1) 末端カルボキシル基含有ポリマーの合成

着火源をもたない内容積 6000 ml のステンレス製オートクレーブに、純水 2340 ml および乳化剤として

【0059】

【化 8】



【0060】

23.4 g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩 0.21 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpm で攪拌しながら、50℃に昇温した。これにパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）をゲージ圧で内圧が 3.0 kgf/cm²G になるように仕込み、さらにテトラフルオロエチレン（TFE）を内圧 4.1 kgf/cm²G まで仕込んだ。ついで、水 30 ml に溶解させた過硫酸アンモニウム（APS）12.3 g を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0061】

重合の進行により内圧が 3.5 kgf/cm²G まで降下した時点で、PMVE 6.2 g および TFE 5.6 g をそれぞれ自圧にて圧入し、4.1 kgf/cm²G まで復圧させた。この後、3.5 kgf/cm²G までの降圧および PMVE および TFE の圧入による復圧という操作を繰り返した。

【0062】

重合反応の開始から 7 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が 210 g になった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 8.0 重量%の水性分散体 2558 g をえた。

【0063】

この水性分散体のうち 1800 g を水 5400 g で希釈し、3.5 重量%塩酸水溶液 4800 g 中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後 5 分間攪拌し

た後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに2 kgのHCFC-141b中にあげ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後このHCFC-141bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、120℃で48時間真空乾燥させ、140 gのポリマーを得た。

【0064】

^{19}F -NMR分析の結果、このポリマー中のTFEおよびPMVEの含有量はそれぞれ58.6モル%および41.4モル%であった。

【0065】

(2) 末端カルボキシル基含有ポリマーのエステル化

攪拌装置、温度計および還流管を備えた容量500 mlの四口フラスコに、前記(1)で得られたポリマー130 g、メタノール200 mlおよび硫酸2 mlを仕込み、15時間還流したのち室温まで冷却した。反応液を濾過後、メタノール30 mlを加え、10分間振蕩洗浄を行なった。このメタノールによる振蕩洗浄を3回行なったのち、100℃で3時間真空乾燥して、カルボキシル基がメチルエステル化された末端エステル基含有ポリマー130 gを得た。この末端エステル基含有ポリマーのエステル転化率は、反応の前後のカルボキシル基におけるカルボニル基(1769 cm^{-1})のIR吸光度比から算出すると95.6%であった。

【0066】

(3) 末端エステル基含有ポリマーのアミド化

内容量が200 mlのステンレススチール製オートクレーブ中に前記(2)で製造した末端エステル基含有ポリマー130 gを仕込んだのち、60℃でアンモニアガスを0.3 MPa・Gまで加圧した。この状態で3時間反応させたのち、残留ガスを排出し、ついで150℃で3時間真空乾燥して、末端アミド基含有ポリマー130 gを得た。この末端アミド基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のエステル基におけるカルボニル基(1798 cm^{-1})のIR吸光度比から算出すると99.2%であった。

【0067】

(4) 末端アミド基含有ポリマーのニトリル化

内容量が 200 ml のステンレススチール製オートクレーブ中に前記 (3) で製造した末端アミド基含有ポリマー 130 g を仕込んだのち、100℃で COF_2 を 1.0 MPa · G まで加圧した。この状態で 70 時間反応させたのち、残留ガスを排出し、常温で 20 時間真空乾燥しついで 80℃で 26 時間真空乾燥し、ポリマー 130 g を得た。得られたポリマーを IR 分析したところ、ニトリル基の吸収が 2265 cm^{-1} に認められた。この末端ニトリル基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のアミド基におけるカルボニル基 (1752 cm^{-1}) の IR 吸光度比から算出すると 84.0% であった。

【0068】

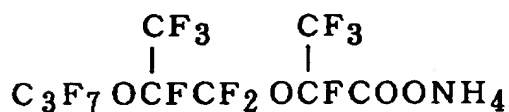
実施例 2

(1) 末端および側鎖カルボキシル基含有ポリマーの合成

着火源をもたない内容積 3000 ml のステンレス製オートクレーブに、純水 1000 ml および乳化剤として

【0069】

【化 9】



【0070】

10 g、pH 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12 水塩 0.09 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpm で攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) の混合ガス (TFE/PMVE = 25/75 モル比) を、内圧が $8.0\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 527 mg/ml の濃度の水溶液 10 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0071】

重合の進行により内圧が、 $7.0\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで降下した時点で、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ (CBVE) 3.78 g を窒

素圧にて圧入した。ついで圧力が $8.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ になるように、TFE を 4.7 g および PMVE 5.3 g をそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様に TFE、PMVE を圧入し、 $7 \sim 8 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ のあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。重合反応の開始から 4.2 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が 80 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 7.5 重量% の水性分散体 1091 g をえた。

【0072】

この水性分散体のうち 1000 g を水 3000 g で希釈し、 3.5 重量% 塩酸水溶液 2800 g 中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後 5 分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに 800 g の HCFC-141b 中にあげ、 5 分間攪拌し、再びろ別した。この後この HCFC-141b による洗浄、ろ別の操作をさらに 4 回繰り返したのち、 120°C で 72 時間真空乾燥させ、 72 g の末端と側鎖にカルボキシル基を含有するポリマーを得た。

【0073】

^{19}F -NMR 分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CBVE = $57.3/41.8/0.9$ モル% であった。

【0074】

赤外分光分析により測定したところ、カルボキシル基の特性吸収が 1774.9 cm^{-1} 付近に、OH 基の特性吸収が 3557.0 cm^{-1} および 3087.7 cm^{-1} 付近に認められた。

【0075】

(2) 末端および側鎖カルボキシル基含有ポリマーのエステル化

攪拌装置、温度計および還流管を備えた容量 500 ml の四口フラスコに、前記 (1) で得られたポリマー 130 g 、メタノール 200 ml および硫酸 2 ml を仕込み、 15 時間還流したのち室温まで冷却した。反応液をろ過後、メタノール 30 ml を加え、 10 分間振とう洗浄を行なった。このメタノールによる振とう洗浄を 3 回行なったのち、 100°C で 3 時間真空乾燥して、カルボキシル基がメチルエステル化された末端および側鎖エステル基含有ポリマー 130 g を得た。

。この末端および側鎖エステル基含有ポリマーのエステル転化率は、反応の前後のカルボキシル基におけるカルボニル基のIR吸光度比から算出すると95.8%であった。

【0076】

(3) 末端および側鎖エステル基含有ポリマーのアミド化

内容量が200mlのステンレススチール製オートクレーブ中に前記(2)で製造した末端および側鎖エステル基含有ポリマー130gを仕込んだのち、60℃でアンモニアガスを0.3MPa・Gまで加圧した。この状態で3時間反応させたのち、残留ガスを排出し、ついで150℃で3時間真空乾燥して、末端および側鎖アミド基含有ポリマー130gを得た。この末端および側鎖アミド基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のエステル基におけるカルボニル基のIR吸光度比から算出すると99.4%であった。

【0077】

(4) 末端および側鎖アミド基含有ポリマーのニトリル化

内容量が200mlのステンレススチール製オートクレーブ中に前記(3)で製造した末端および側鎖アミド基含有ポリマー130gを仕込んだのち、100℃で COF_2 を1.0MPa・Gまで加圧した。この状態で70時間反応させたのち、残留ガスを排出し、常温で20時間真空乾燥しついで80℃で26時間真空乾燥して、末端および側鎖ニトリル基含有ポリマー130gを得た。この末端および側鎖ニトリル基含有ポリマーの転化率は、反応の前後のアミド基におけるカルボニル基のIR吸光度比から算出すると83.4%であった。

【0078】

実施例3

乾燥した内容積25mlのステンレススチール製のボンベにパーフルオロオクタノ酸アミド(PCR Inc. 製)0.83gおよびジエチレングリコールジメチルエーテル1mlを加え、5mmHgまで減圧したのち密栓した。つづいて COF_2 を1.0MPaGまで圧入し、室温で反応を進めた。24時間後、残留ガスを排出し、反応混合物を10% NaHCO_3 水溶液で中性まで中和し、2相に分離したうちの下層から黄色油状物0.71gを得た。このものをガスクロマト

グラフィおよびGCマススペクトル分析（カラム：SE-30）を行なったところ、 $C_7F_{15}CN$ の生成が確認された。粗生成物の純度は89.5%であり、反応収率は80.1%であった。

【0079】

【発明の効果】

本発明によれば、キュアサイトとして働くニトリル基を末端に有する固体状のフルオロエラストマーおよびその経済的な製法を提供することができ、かかるフルオロエラストマーから得られる架橋物は耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、圧縮永久歪み、クリーン性などに特に優れており、半導体製造装置や自動車、航空機、ロケット、船舶などの輸送機、化学プラント、医療機器などの化学分野、現像機、印刷機、塗装設備などの機械分野におけるシール材、ガスケット材、ホース材、ロール材などとして優れた性能を発揮する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、圧縮永久歪み、クリーン性に優れた架橋物を与えるニトリル基を末端に有する固体状のフルオロエラストマーおよびその経済的な製法を提供する。

【解決手段】 固体状のポリマー分子鎖中にアミド基を有するフルオロエラストマーを COF_2 などの脱水剤の存在下に該アミド基をニトリル基へ変換するニトリル基含有フルオロエラストマーの製法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名	ダイキン工業株式会社

This Page Blank (uspto)